(1850)[2]

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

Regrets éternels.

A MA MÈRE.

Gage de mon Amour filial.

C. J. THIRAULT.

AUX MIENS.

Amitié sincère.

C. J. THIRAULT.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ
DE FRANCE.

ACADÉMIE
DE PARIS.

MÉMOIRE

SUR

LA FORMATION DE L'ACIDE VALÉRIANIQUE,

SA PRÉPARATION, — SES SELS;

SUR L'ESSENCE DE VALÉRIANE.

APPAREILS D'ÉPUISEMENT PAR LA MÉTHODE DE DÉPLACEMENT.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,
LE MARDI 27 AOUT 1850,

PAR C. J. THIRAULT,
de Cercy-La-Tour (Nièvre).



PARIS,
POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE CROIX-DES-PETITS-CHAMPS, 29.
1850

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Duméril.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Lecanu, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	Pharmacie.
Guibourt.	Histoire Naturelle.
Guilbert.	Histoire Naturelle.
Chatin.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. Grassi.
Lhermite.
Ducom.

Nota. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

MÉMOIRE

SUR LA FORMATION DE L'ACIDE VALÉRIANIQUE,

SA PRÉPARATION, — SES SELS;

SUR L'ESSENCE DE VALERIANE.

ACIDE VALÉRIANIQUE.

Depuis la découverte de l'acide valérianique dans la racine de valériane par Grote, et l'étude qu'en firent Pentz et Trommsdorff, on n'était pas encore fixé jusque dans ces derniers temps sous quel état existait cet acide dans la racine; lorsque le prince Louis-Lucien Bonaparte en Italie et plus tard le docteur Devay en France préconisèrent dans la thérapeutique l'emploi de cet acide, qui jusqu'alors était resté comme produit de laboratoire et de collection, on n'avait pour se guider dans son extraction que les travaux des chimistes que je viens de citer, et à suivre la méthode indiquée par Trommsdorff, c'est à dire soumettre la racine de valériane à une simple distillation. On dut croire que l'acide valérianique préexistait dans la racine de valériane, et qu'il s'y trouvait à l'état de liberté; la faible quantité de produit que l'on en retirait fit naître l'hypothèse que cet acide pourrait bien se trouver en partie combiné dans la racine; de là l'addition d'un acide minéral, l'acide sulfurique, à la distillation, proposée par M. Rabourdin. Une autre hypothèse, antérieurement émise par M. Dumas, fut mise en parallèle, à savoir que l'acide valérianique pourrait bien ne pas préexister dans la racine de valériane,

et n'être que le produit de l'oxidation de l'essence : les travaux de MM. Gerhardt et Cahours venaient à l'appui de cette hypothèse ; on savait en effet, d'après ces deux chimistes, qu'en soumettant l'essence de valériane à une distillation fractionnée on retirait à + 200° une essence qu'ils ont nommée valérol, et qui sous l'influence de la potasse en fusion se transformait en valérianate et en carbonate. Des recherches furent donc dirigées dans le sens de l'hypothèse de M. Dumas ; M. Lefort indiqua un procédé qui consistait à oxider cette essence à l'aide du bi-chromate de potasse additionné d'acide sulfurique. M. André Cozzi publia à Florence, en 1845, un Mémoire sur l'extraction de l'acide valérianique : son procédé consistait à faire bouillir avec une lessive de potasse la racine de valériane avant de la soumettre à la distillation ; il obtenait ainsi beaucoup plus d'acide que par les procédés ordinaires. A la même époque je dirigeai des recherches dans le même sens, et j'arrivai à des résultats analogues à ceux de M. Cozzy ; j'y fus conduit par les faits que je vais consigner ici.

Lorsqu'il fut question de l'emploi des valérianates en thérapeutique, je dirigeais les travaux des laboratoires de MM. Bernard Derosne et O. Henry ; obligé de préparer de l'acide valérianique en assez grande quantité, je me suis trouvé placé dans des circonstances favorables pour répéter la plupart des procédés proposés, à l'exception de celui de M. Cozzi, dont je ne pouvais avoir connaissance puisque le même sujet nous occupait à peu près à la même époque ; après beaucoup de recherches sans résultats, voici comment je fus amené à admettre que l'hypothèse de M. Dumas était fondée, et je fus conduit à employer les alcalis caustiques pour obtenir l'acide valérianique :

Parmi les nombreuses distillations que je fis avec la racine de valériane, je remarquai qu'ayant abandonné une fois au contact de l'air de l'eau distillée qui avait été saturée par de la baryte caustique, elle accusait au bout de quelque temps une réaction acide au papier bleu de tournesol. Ce fait fixa mon attention. Je saturai de nouveau et très exactement la liqueur, et au bout de quelques jours la même

acidité se manifesta; une troisième saturation donna lieu au même résultat. Je n'hésitai pas alors à penser que l'acide valérianique qui prenait naissance dans cette circonstance provenait nécessairement de la transformation de l'essence qui se trouvait en dissolution dans l'eau.

D'autres faits importants vinrent me confirmer dans cette opinion, et me portèrent à croire que l'acide que l'on retirait par la distillation pourrait bien provenir de la même source. Je remarquai qu'il était presque impossible d'épuiser la racine de tout l'acide qu'elle pouvait fournir, fît-on passer à la distillation jusqu'à 20 litres d'eau par kilogramme de racine; que tant qu'il y avait trace d'essence il y avait également trace d'acide. J'ai remarqué également que l'essence recueillie était en raison inverse de l'acide que l'on obtenait; qu'une même racine distillée avec lenteur fournissait un produit plus abondant en acide qu'en essence, et que le contraire avait lieu lorsque la distillation était brusquée : la quantité d'acide que l'on peut obtenir étant proportionnée au contact plus ou moins prolongé de l'eau avec l'essence, il est rationnel d'en déduire que c'est aux dépens de cette dernière que l'acide valérianique prend naissance.

On savait depuis longtemps, d'après les travaux de MM. Dumas et Stas, que l'huile de pomme de terre donnait naissance à de l'acide valérianique, sous l'influence des alcalis caustiques à une température élevée. MM. Gerhardt et Cahours, en se plaçant dans les mêmes circonstances, étaient arrivés à un même résultat relativement au valérol. Je venais d'acquérir la certitude de la transformation de l'essence de valériane en acide valérianique, sous la simple influence de l'oxigène de l'air, et sans le concours des alcalis caustiques ni élévation de température. Je pensai qu'il ne serait pas sans intérêt de rechercher de quelle manière, à la température ordinaire et sous la simple influence de l'oxigène de l'air, s'opérait cette transformation; si elle était complète ou partielle; dans le dernier cas, de déterminer quelle serait la nature du produit non acidifiable; s'il y avait, à la température ordinaire, action directe des alcalis caustiques sur les

éléments de l'essence, et s'ils y opéraient une véritable réaction chimique. J'espérais que le résultat de ces recherches me conduirait à un mode rationnel d'extraction de l'acide valérianique ; dans ce but je fis les expériences suivantes, et j'eus soin d'opérer sur de l'essence parfaitement neutre :

1° Une portion d'essence fut mélangée avec de l'eau distillée et partagée ensuite en deux parties, dont l'une fut abandonnée au contact de l'air et l'autre renfermée dans un flacon afin de la soustraire à l'action de cet agent.

2° Une autre portion fut mélangée avec de la chaux potassique (caustique de Vienne) parfaitement sèche et réduite en poudre ; le mélange fut partagé en deux parties comme dans l'expérience précédente.

3° Je fis un mélange de 6 parties d'essence avec 3 parties de potasse amenée en déliquium par 1 partie d'eau, et je partageai également le mélange de la même manière que dans les deux expériences précédentes.

Voici ce que je remarquai après un mois de contact : dans la première expérience, la portion du mélange d'essence et d'eau qui avait été abandonnée au contact de l'air était devenue très sensiblement acide au papier bleu de tournesol ; aucune trace d'acidité ne s'est manifestée dans la portion du mélange privée de l'action de l'air.

Dans la seconde expérience, les deux mélanges furent étendus d'eau afin d'en séparer l'essence, puis ils furent concentrés et traités par de l'acide sulfurique étendu : aucune trace d'acide valérianique appréciable à l'odorat (si ce n'est dans la portion du mélange abandonnée au contact de l'air) ne s'est manifestée.

Les choses se passèrent tout autrement dans la troisième expérience. A peine le mélange fut-il fait qu'il acquit une consistance de miel et prit une couleur rougeâtre assez intense : on aurait pu croire à une véritable saponification. Déjà M. Bonastre avait remarqué cette action des alcalis caustiques sur quelques huiles essentielles, et les avait proposés comme moyen à l'aide duquel on pourrait

reconnaître des mélanges de diverses essences. Le résultat de ses observations est consigné dans un mémoire qu'il lut à la Société de Pharmacie, en 1828. Au nombre des huiles essentielles qui étaient susceptibles de saponification, il plaça l'essence de valériane comme se combinant partiellement. Ce fait pouvait faire croire que cette essence était d'une nature complexe ; mais il n'en est pas ainsi, et je pense que l'observation de M. Bonastre vient de ce que l'essence qui avait servi à son expérience contenait de l'acide valérianique libre, ou qui prit naissance du valérol qui se forma lorsqu'il distilla l'essence pour en séparer la partie non saponifiable. J'examinai attentivement la nature du mélange traité par l'eau et abandonné au repos, l'essence ne tarda pas à venir nager à la surface; je la séparai, et dans le liquide filtré et évaporé en consistance sirupeuse j'ajoutai de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour saturer l'alcali que j'avais employé; je ne régénérai aucune trace sensible d'essence et ne reconnus point la formation d'acide valérianique. J'acquis donc la certitude qu'il n'y avait eu aucune action chimique entre l'alcali et l'essence, et le nom de combinaison ou de saponification donné à ce mélange me paraîtrait impropre dans cette circonstance.

J'appuie sur ce dernier fait que vient corroborer le résultat de ma troisième expérience : la portion du mélange privée du contact de l'air n'avait pas changé de nature; je ne trouvai aucune combinaison entre l'essence et la potasse, et il ne s'était pas formé d'acide valérianique que je puisse apprécier même à l'odorat. La portion que j'avais au contraire soumise à l'influence de l'air contenait de l'acide valérianique en quantité très appréciable; la matière s'était un peu décolorée. Je laissai alors continuer l'action de l'air, et après six mois la presque totalité de l'essence avait disparu; la décoloration du mélange était presque complète; elle n'avait conservé qu'une teinte légèrement ambrée. Je remarquai que cette décoloration était à peu près en raison directe de l'acide qui se formait; je laissai se prolonger l'action de l'air afin de savoir si la totalité de l'essence s'acidi-

fierait : il a fallu encore à peu près six mois pour que la transformation s'achevât, mais elle a été complète. Le mélange avait pris l'aspect d'un miel blanc légèrement grumeleux ; il s'était formé au milieu de cette masse cristalline d'autres cristaux de valérianate de potasse très volumineux. Enfin il surnageait un déliquium de potasse en excès et de valérianate de potasse. Je n'ai pu y découvrir aucune trace d'essence.

Une objection rationnelle peut être faite à cette expérience, qui prouverait que la totalité de l'essence de valériane peut se transformer en acide valérianique, c'est que la partie de l'essence non acidifiable se serait évaporée par la longue exposition du mélange au contact de l'air. Cette objection est d'autant plus difficile à réfuter qu'il ne m'a pas été possible, en faisant l'expérience dans les circonstances que je rapporte, d'établir et de prouver par un calcul rigoureux si la totalité de l'essence se transformait et combien d'une quantité donnée d'essence on pouvait retirer d'acide valérianique. Il n'était donc pas possible de tenir compte de la quantité d'essence acidifiable ou non acidifiable qui se vaporisait pendant la durée de l'expérience. Tout ce que je puis objecter, c'est que, malgré cette évaporation, il aurait dû rester mélangées dans la masse des quantités appréciables, soit d'essence brute qui aurait échappé à l'action de l'air, soit de l'essence qui aurait formé la partie non acidifiable et qui serait restée comme résidu : c'est ce qui n'a pas eu lieu. L'hypothèse de la transformation complète de l'essence de valériane en acide valérianique que j'admets n'est pas en opposition avec le remarquable travail de MM. Gerhardt et Cahours, qui ont retiré de l'essence de valériane une essence hydrogenée, le bornéène, et une autre essence oxigénée, le valérol. Je crois au contraire que l'essence de valériane, dans certaines circonstances où une action chimique ou physique intervient, peut se modifier dans ses éléments et donner de nouveaux produits. Je signalerai quelques-unes de ces modifications dans la seconde partie de ce mémoire, où je parlerai de l'essence de valériane.

Néanmoins dès à présent, et à l'appui du procédé d'extraction de l'acide valérianique que je vais indiquer, je puis conclure des expériences que je viens de rapporter que l'acide valérianique ne préexiste pas dans la racine de valériane ; qu'il n'est que le produit de l'oxidation de l'essence ; que cette oxidation a lieu aux dépens de l'oxigène de l'air ; que l'eau et les alcalis caustiques facilitent beaucoup cette oxidation ;

Que les alcalis caustiques à la température ordinaire n'ont pas d'action directe, et qu'ils ne réagissent pas chimiquement sur les éléments de l'essence ; qu'ils ne doivent au contraire agir dans cette circonstance que par la propriété qu'ils ont de former un mélange intime avec elle, et de la présenter ainsi à l'état de division parfaite à l'action de l'oxigène de l'air ;

Enfin qu'il puisse se faire que l'essence de valériane brute, c'est à dire telle qu'on l'obtient par une simple rectification avec de l'eau, se transforme complétement en acide valérianique.

Il est très facile de se rendre compte de cette transformation. La formule de l'acide valérianique monohydraté, d'après Ettling, Dumas et Stas, étant :

$$C^{10} H^{18} O^{3} + H^{2} O.$$

Si nous représentons celle de l'essence de valériane par :

$$C^{10} H^{20} O^{2}.$$

et si nous faisons intervenir 2 atomes d'oxigène, dont l'un brûlerait 2 atomes d'hydrogène pour former de l'eau, et l'autre s'ajouterait, nous aurions l'équation suivante :

$$C^{10} H^{20} O^{2} + 2\ O = C^{10} H^{18} O^{3} + H^{2} O.$$

Pour obtenir l'acide valérianique, voici le procédé que j'emploie : Je fais bouillir pendant deux heures environ 50 kilogrammes de racine de valériane, avec 6 kilogrammes de lessive des savonniers et une quantité d'eau strictement nécessaire pour baigner la racine ; je

remplace l'eau au fur et à mesure de son évaporation; j'abandonne ensuite le tout pendant un mois au contact de l'air, en ayant soin d'agiter le mélange trois à quatre fois chaque jour; au bout de ce temps j'ajoute une quantité d'acide sulfurique capable de neutraliser la lessive de soude que j'ai employée et que j'ai préalablement dosée; je fractionne ensuite le mélange en deux parties, pour pouvoir les soumettre à la distillation avec 250 à 300 litres d'eau. Il est nécessaire de recueillir l'eau distillée dans un récipient florentin, afin d'en séparer les portions d'essence qui n'auraient pas été acidifiées; on pourra conserver cette essence pour être employée comme telle, ou la transformer en acide valérianique en l'abandonnant à l'influence de l'oxigène de l'air avec un déliquium de potasse caustique; je sature ensuite l'eau distillée obtenue par du carbonate de soude, et après l'avoir concentrée jusqu'en consistance sirupeuse je l'introduis dans une éprouvette très allongée; j'ajoute par petites fractions à la fois de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau en quantité nécessaire pour saturer le carbonate de soude employé; après avoir agité, je bouche l'éprouvette au moyen d'un liége, et j'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps on trouve à la partie supérieure de l'éprouvette une couche oléagineuse d'acide valérianique, à la partie inférieure un liquide composé d'une solution étendue du même acide et qui surnage une cristallisation de sulfate de soude; je sépare au moyen d'un siphon ou d'un entonnoir à robinet la couche d'acide valérianique oléagineux; et comme il est légèrement coloré, je le rectifie à part si je veux le conserver à l'état d'acide valérianique; si au contraire je le destine à la préparation d'un valérianate et surtout d'un valérianate coloré, tel que celui de fer, je l'emploie tel qu'il est. Lorsqu'une trop forte coloration m'oblige à le rectifier, je le distille avec celui qui se trouve en solution à la partie inférieure de mon éprouvette. Pour séparer cette solution des cristaux de sulfate de soude qui l'accompagnent, je jette le tout sur un petit carré de mousseline, et je recueille ainsi le sulfate de soude. Ce mode de séparation préalable de l'acide valérianique du

sulfate de soude est très avantageux, car on évite ainsi les soubresauts qui accompagnent toujours la distillation lorsqu'on opère sur le mélange immédiatement après la décomposition du valérianate de soude par l'acide sulfurique, et sans donner le temps au sulfate de soude de cristalliser pour le séparer ; les soubresauts sont tels, si on opère sur le produit de 50 kilogrammes de racine, que très souvent la cornue de verre se brise, surtout vers la fin de l'opération.

Il est essentiel de ne pas employer un excès d'acide sulfurique pour décomposer le valérianate de soude; il vaudrait mieux laisser une petite portion de valérianate indécomposée que de dépasser la quantité d'acide strictement nécessaire pour neutraliser le carbonate de soude qui a été employé; on est certain de cette manière que l'acide valérianique que l'on obtiendra sera exempt d'acide sulfurique, et on évite la formation d'acide sulfureux; car, vers la fin de la distillation, une partie de la matière organique se carbonise, et l'acide sulfurique qui a été employé en excès donne naissance à de l'acide sulfureux; il s'y forme même quelquefois de l'hydrogène sulfuré. Je me suis aperçu de cette dernière production par la teinte noire qu'a prise une bassine d'argent dans laquelle j'avais mis, pour le combiner avec de l'oxide de zinc, de l'acide valérianique que j'avais obtenu en employant un excès d'acide sulfurique pour sa séparation. J'attribue la formation de l'hydrogène sulfuré, dans cette circonstance, à la décomposition de l'acide sulfureux; sans doute qu'au moment où ce dernier prend naissance ses éléments réagissent sur l'hydrogène soit de la matière organique, soit de l'acide valérianique ; de là formation d'eau et d'hydrogène sulfuré; ou bien encore, hypothèse plus rationnelle, le sulfate de soude, en contact à une haute température avec de la matière organique carbonisée, se transforme en sulfure ; ce sulfure se trouve alors décomposé par l'acide sulfurique, et de l'hydrogène sulfuré prend naissance.

L'acide valérianique oléagineux que l'on obtient par le procédé que je viens d'indiquer, bout à une température de + 130°, à la température de 23°, et sous une pression de $0^m,763$, sa densité est de

0,960 ; soumis à un abaissement de température de — 10°, il se prend en une masse blanche peu consistante ; un froid de — 18° le congèle complétement, et il se conserve sous le même état jusqu'à ce que le thermomètre soit remonté entre — 4 à 5°. La densité de l'acide valérianique, monohydraté d'après Dumas et Stas, étant de 0,937, et son point d'ébullition à + 175°, c'est donc un acide à 3 équivalents d'eau que j'obtiens par le procédé que j'indique. Trommsdorff assigne à l'acide valérianique trihydraté + 132° pour point d'ébullition. Il est très facile par une simple évaporation d'enlever 2 équivalents d'eau à cet acide et de l'amener ainsi à l'état d'acide monohydraté; en effet lorsque l'on chauffe cet acide trihydraté on voit le thermomètre monter assez rapidement de + 130° à 175°, point d'ébullition de l'acide valérianique à 1 équivalent d'eau.

Valérianates.

Les valérianates, à l'exception de ceux des oxides des métaux de la première section, sont très peu stables; une faible chaleur suffit souvent pour les décomposer. Il en est quelques-uns qui peuvent même se décomposer au sein de l'eau par une ébullition prolongée : telle est la décomposition du valérianate de zinc signalée par M. Leudet. Ce sel, de même que le valérianate de peroxide de fer, laisse dégager tout son acide lorsqu'on le fait bouillir quelque temps, et l'on ne trouve plus que de l'oxide à la place du sel. Je dirai peu de mots de la préparation des valérianates en général, elle est bien connue. On les obtient de deux manières; par voie directe et par voie de double décomposition ; mais quoiqu'il soit très facile de les préparer, il y a certaines circonstances où l'on doit donner la préférence à l'un des deux procédés.

Lorsque l'on emploie le procédé de la combinaison directe de l'acide avec la base, on est souvent obligé d'avoir recours à l'emploi

de l'alcool lorsque cette base n'est pas soluble dans l'eau, telle est la quinine ; l'alcool que l'on emploie dans ce cas peut être cause de la décomposition partielle ou totale du valérianate lorsque l'on a recours à la chaleur pour sécher le sel. Je me suis assuré que du valérianate de quinine préparé au moyen de l'alcool et soumis à une chaleur de 50 à 60° environ, perdait la presque totalité de son acide en même temps que l'alcool s'évaporait. Le sel devient alors complétement insoluble dans l'eau ; traité par un acide minéral, il ne laisse dégager que des traces à peine sensibles d'acide valérianique. La même décomposition a lieu pour le valérianate de morphine ; il doit en être sans doute de même avec tous les autres sels à bases organiques qui ont en général une capacité de saturation peu énergique. On pourrait obtenir le valérianate de quinine en traitant cette dernière directement par l'acide valérianique au moyen de l'eau ; mais ce mode de préparation est presque impraticable, la quinine étant très difficilement attaquable à froid par l'acide valérianique, surtout lorsqu'il est étendu d'eau, il faut donc avoir recours à la chaleur ; alors la quinine se résinifie, adhère aux parois de la capsule, et une grande partie de l'acide valérianique se volatilise avant que la combinaison s'effectue. On est obligé dans ce cas d'ajouter de nouveau de l'acide, et l'on se trouve en employer une quantité bien supérieure à celle qui est nécessaire pour former ce sel. Le procédé auquel j'ai donné la préférence pour préparer ce sel est la voie de double décomposition du valérianate de baryte et du sulfate de quinine ; il faut avoir soin d'employer une quantité d'eau telle qu'il ne faille qu'une légère évaporation pour amener le liquide à cristallisation. Il arrive presque toujours, et surtout lorsqu'on a été obligé de concentrer la liqueur, que le sel a pris deux formes cristallines très différentes : l'une en petits cristaux cubiques et l'autre en houppe soyeuse ou radiée. Devons-nous attribuer cette diversité dans la forme cristalline à un état de dimorphisme, ou bien se forme-t-il deux sels, l'un neutre ou basique et l'autre avec excès d'acide? Dans le cas qui se présente ici, la première hypothèse ne pourrait être que très difficilement admise,

puisque la cristallisation s'opère dans les mêmes circonstances et sous les mêmes influences ; l'autre opinion peut être admise si nous tenons compte de la facilité avec laquelle les bases organiques abandonnent l'acide valérianique. En effet pendant le cours de l'évaporation que l'on fait subir au liquide, on s'aperçoit d'un dégagement très manifeste d'acide, et ce dégagement continue tout le temps que la liqueur met à se refroidir. La cristallisation s'opérant alors dans de pareilles circonstances, l'acide valérianique mis en liberté pendant le cours de l'évaporation peut se porter sur une partie neutre du sel pour le transformer en bi-sel tandis que l'autre cristalliserait à l'état de sel neutre ou sous-sel. Ce qui prouve qu'il peut en être ainsi, c'est que lorsqu'on évapore des eaux mères d'une première cristallisation d'un valérianate obtenu par la combinaison directe de l'acide valérianique et la quinine dissoute dans l'alcool, cas dans lequel la cristallisation a lieu spontanément et sans avoir recours à l'évaporation, si l'on a eu soin de n'employer qu'une très faible quantité d'alcool, quand on évapore, dis-je, ces eaux mères, on trouve presque toujours que la nouvelle cristallisation prend les deux formes que j'ai signalées. Je suis forcé pour le moment de rester dans l'hypothèse que j'émets pour expliquer cette diversité dans la cristallisation ; j'ai essayé d'analyser les deux sels ; mais l'impossibilité de les sécher, car la moindre chaleur suffit pour éliminer l'acide valérianique en même temps que l'eau, a été cause qu'avec un même sel j'ai été conduit à des résultats si différents, que je n'ai pu en déduire une composition exacte. Je me propose de tenter de nouveau cette analyse par d'autres moyens que ceux que j'ai suivis.

L'acide valérianique forme avec le fer deux sels, un valérianate à base de protoxide, et un valérianate à base de peroxide. Le premier ne peut se conserver qu'à l'état de solution, car la moindre chaleur et le simple contact de l'air suffisent pour le faire passer à un degré d'oxidation supérieure. Comme c'est le dernier de ces sels dont l'emploi a été préconisé en thérapeutique, j'ai mis à profit pour le préparer la facilité avec laquelle le sel de protoxide se transforme en

sel de peroxide; j'emploie alors avec avantage la voie de double décomposition du valérianate de baryte et du protosulfate de fer. Le valérianate de protoxide de fer, qui s'est formé après avoir été séparé du sulfate de baryte, est mis dans une capsule et chauffé légèrement; il ne tarde pas à venir nager à la surface une pellicule de couleur irisée, on l'enlève au fur et à mesure de sa production; je dessèche le sel sur des feuilles de papier joseph que je place sur des plaques de plâtre; de cette manière la dessiccation est rapide, et je n'ai pas besoin d'avoir recours à la chaleur; on s'aperçoit que tout le valérianate de protoxide est passé à l'état de peroxide à la cessation de la formation de la couche de couleur irisée et à l'état de la liqueur qui, de la teinte verte propre aux solutions de protosels de fer, est devenue incolore.

Ce mode de préparation est de beaucoup préférable au traitement direct de la limaille de fer par l'acide valérianique, car à froid l'action étant nulle il faut avoir recours à la chaleur; dans ce dernier cas l'action est encore très lente et on est entraîné à une perte considérable d'acide valérianique. On trouve encore la même difficulté lorsqu'au lieu de limaille de fer on emploie l'hydrate de peroxide, car le sel auquel on donne naissance étant insoluble, il faut employer un grand excès d'acide valérianique pour être certain qu'il ne contiendra pas de l'oxide de fer non combiné.

ESSENCE DE VALÉRIANE.

De même que pour l'acide valérianique, la préexistence de l'essence de valériane a été mise en doute. M. Huraut, dans un mémoire communiqué à la Société d'Émulation pour les sciences naturelles, annonça que cette essence ne préexistait pas et qu'elle ne prenait

naissance que sous l'influence de l'eau. Les choses se passant ainsi, on pouvait établir une grande analogie de production et de transformation entre l'essence de valériane et l'essence d'amandes amères, l'une et l'autre prenaient naissance au sein de l'eau; au simple contact de l'oxigène de l'air l'une se transformait en acide valérianique, comme l'autre en acide benzoïque. Pour que l'analogie soit complète il aurait fallu retirer de la racine de valériane deux produits, l'un analogue à l'amygdaline, l'autre à l'émulsine, et qui auraient donné naissance à de l'essence de valériane et à un nouvel acide dans les mêmes circonstances où l'amygdaline et l'émulsine produisent de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique. Les recherches que j'ai tentées dans ce sens m'ont amené à reconnaître que l'essence de valériane préexistait dans la racine; voici les expériences qui m'ont prouvé cette préexistence :

1° Je mis dans un flacon bouché à l'émeri et exactement rempli d'éther anhydre, 350 grammes de racine fraîche de valériane préalablement incisée au sein de l'éther afin d'éviter le contact de l'air;

2° Je remplis également et très exactement d'éther anhydre un autre flacon bouché à l'émeri et dans lequel j'avais introduis 100 grammes de racine sèche de valériane pulvérisée.

Dans la première expérience, la racine ayant été incisée très grossièrement afin d'éviter tout contact avec l'air, fut laissée en macération pendant six mois, au bout de ce temps l'éther fut séparé rapidement et filtré; le liquide essayé de suite n'indiqua pas de réaction acide au papier bleu de tournesol; abandonné quelques instants au contact de l'air dans une capsule de porcelaine, l'éther en se volatilisant laissa déposer sur les parois une couche d'essence; j'ajoutai ensuite de l'eau pour chasser par la chaleur la totalité de l'éther; après l'évaporation de celui-ci une couche d'essence vint nager à la surface de l'eau, et il se précipita une petite quantité de résine; l'eau essayée alors accusait une légère réaction acide au papier bleu de tournesol; après avoir séparé la résine de l'essence

j'ajoutai quelques gouttes d'une solution de potasse caustique, et j'évaporai presqu'à siccité; afin de mettre en liberté l'acide que j'avais fixé, je traitai le résidu par quelques gouttes d'acide sulfurique, mais la quantité d'acide valérianique était si minime qu'il ne m'a pas été possible d'en apprécier la présence même à l'odorat.

Dans la deuxième expérience, je laissai l'éther en contact avec la racine pendant trois semaines, je le séparai ensuite par filtration; le liquide essayé de suite accusa au papier bleu de tournesol une réaction acide très sensible; l'éther abandonné quelques minutes dans une capsule laissa en se vaporisant une couche d'essence sur les parois; de même que dans l'expérience précédente, j'ajoutai de l'eau distillée avec une petite quantité de solution de potasse caustique, afin de vaporiser l'éther par une douce chaleur; après avoir séparé l'essence qui était venue surnager le liquide, et la résine qui s'était précipitée, j'évaporai à siccité : l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique décela la présence de l'acide valérianique, ce dernier avait sans aucun doute pris naissance aux dépens de l'essence de valériane pendant la dessiccation de la racine.

Les racines des deux expériences, après avoir subi ce premier traitement, furent épuisées séparément par de nouvel éther, soumises ensuite à la distillation avec de l'eau, le produit distillé n'avait aucune odeur et n'accusait au papier bleu de tournesol aucune trace d'acidité.

Il résulte donc de ces expériences que l'essence de valériane préexiste dans la racine;

Que pendant la dessiccation de cette dernière une petite portion de l'essence se transforme en acide valérianique.

Malgré cette préexistence de l'essence de valériane nous pouvons admettre qu'il y a de l'analogie entre elle et l'essence d'amandes amères, quant à leur mode de transformation en acides, puisque cette transformation a lieu par la seule action oxidante de l'air; de même que nous admettons un radical hypothétique le benzoïle, nous pourrions admettre aussi un autre radical hypothétique

que nous appellerions valérile, et nous aurions alors le parallèle suivant :

Valérile : — $C^{10} H^{18} = Vl.$
Essence de valériane ou Hydrure de valérile } $C^{10} H^{18} + H^2 = Vl + H_2.$
Acide vélérique, $C^{10} H^{18} O^3 + H^2 O = Vl O.$

Benzolle : — $C^{14} H^{10} O^2 = Bz.$
Essence d'amendes amères ou Hydrure de benzoïle } $C^{14} H^{10} O^2 + H^2 = Bz + H_2.$
Acide benzoïque $C^{14} H^{10} O^3 + H^2 O = Bz O.$

Nous pouvons admettre d'après ces formules que l'acide valérianique prend naissance de l'essence de valériane de la même manière que l'acide benzoïque de l'essence d'amandes amères. Si nous poussons plus loin la comparaison, nous voyons que ces deux acides conservent dans leur décomposition la même analogie que pour leur formation. En effet lorsque l'on distille à + 200° du benzoate de chaux on produit le benzone ; de même en soumettant à une distillation sèche du valérianate de chaux on obtient le valérone. Si nous mettons en regard les formules de ces deux corps, nous voyons que pour se produire, les acides valérianique et benzoïque ont perdu un atome d'acide carbonique et un atome d'eau :

1 atome valérone	$C^9 H^{18} O.$	1 atome benzone	$C^{13} H^{10} O.$
1 atome acide carbonique	$C \quad O^2.$	1 atome acide carbonique	$C \quad O^2.$
1 atome eau	$H^2 O.$	1 atome eau	$H^2 O.$
	$C^{10} H^{20} O^4. =$		$C^{14} H^{12} O^4. =$
	$C^{10} H^{18} O^3 + H^2 O = Vl O.$		$C^{14} H^{10} O^3 + H^2 O = Bz O$

Malgré cette similitude de formation et de décomposition entre l'acide valérianique et l'acide benzoïque, les essences de valériane et d'amandes amères ne conservent plus d'analogie entre elles ; elles diffèrent entièrement dans les modifications qu'elles éprouvent lors-

qu'elles sont soumises dans des circonstances identiques à des influences chimiques ou physiques.

L'essence de valériane brute, c'est à dire telle qu'on l'obtient en la rectifiant avec de l'eau, et que je crois devoir se transformer complétement en acide valérianique, a une couleur verdâtre; son odeur rappelle celle de la racine de valériane; sa densité à la température de + 23°, et sous une pression de $0^m,763$, est de 0,935; elle bout à + 175°; arrivé à ce degré de température elle perd sa couleur primitive et devient jaune ambré. Exposée à un froid de — 24° elle ne se partage pas en stéaroptène et en oléoptène; elle conserve toute sa transparence et sa fluidité. L'ammoniaque liquide ni le gaz ammoniac ne paraissent pas agir sur elle : le chlore gazeux paraît au contraire agir, car lorsqu'on fait passer un courant prolongé de ce gaz dans l'essence, il se forme de l'acide hydrochlorique. L'acide sulfurique pur dissout l'essence de valériane en la colorant en rouge très intense; il y a une forte élévation de température : je n'ai pu apprécier de dégagement sensible d'acide sulfureux ni d'autre gaz; en saturant l'acide sulfurique par une solution de carbonate de soude, et en ajoutant une certaine quantité d'eau, l'essence vient nager à la surface, mais elle a perdu son odeur primitive pour acquérir celle de l'essence de térébenthine. L'acide azotique d'une densité de 38° la dissout également en la colorant en violet. Il n'y a pas de dégagement de vapeurs hypoazotiques : comme dans le traitement par l'acide sulfurique, lorsque l'on sature l'acide azotique par une solution étendue de carbonate de soude, il vient surnager une essence rappelant par son odeur celle de l'essence de térébenthine.

Lorsque l'on traite l'essence de valériane par l'acide azotique monohydraté, la réaction est très vive; il faut avoir soin d'ajouter l'acide goutte à goutte afin d'éviter une projection de la matière : il y a une élévation de température telle qu'il y a combustion; à chaque nouvelle addition d'acide le mélange prend feu, et d'abondantes vapeurs d'acide hypoazotique se dégagent; l'essence finit par se dissoudre complétement en acquérant une teinte brune. Si on ajoute alors

de l'eau, il vient nager à la surface de ce liquide une résine d'une couleur jaune ambrée, d'une consistance demi-solide et pouvant être malaxée à la manière d'une masse emplastique. Après quelques lavages elle finit par se précipiter au fond de l'eau. Cette résine se dissout dans l'alcool et l'éther ; la potasse caustique et l'ammoniaque la dissolvent également ; la première en la colorant en brun et la seconde en lui communiquant une couleur rouge très intense. Lorsqu'ensuite on sature ces alcalis par un acide minéral, on régénère la résine avec ses propriétés primitives.

L'essence de valériane se modifie avec une très grande facilité. Outre l'acide valérianique, elle peut donner naissance à des produits qui varient suivant la nature des influences qu'elle a subies. Lorsqu'elle est privée d'eau et qu'on l'abandonne dans un flacon bouché avec un liége qui ne la préserve qu'incomplétement du contact de l'air, on trouve au bout de plusieurs mois que cette essence s'est épaissie tout en conservant une homogénéité parfaite; elle accuse une réaction acide très forte au papier bleu de tournesol : la couleur verte a disparue et l'essence a pris une teinte jaunâtre. Privée de l'acide valérianique qui s'est formé, elle a acquis une densité plus grande : cette densité à la température de + 23° est de 0,953 ; elle ne bout plus qu'à la température de + 238°. Soumise à un froid de — 24°, elle paraît perdre un peu de sa fluidité.

Lorsque l'on abandonne de l'essence de valériane étendue d'eau, et qu'on la place dans les mêmes circonstances que ci-dessus, on trouve au bout d'une année environ qu'il s'est formé trois couches distinctes dans le flacon, l'eau est venue occuper la partie inférieure ; deux couches d'essence d'une densité différente surnagent ; celle qui forme la partie supérieure a la fluidité et l'odeur de l'essence de térébenthine. Je n'ai pu séparer ces deux essences, ainsi que je me le proposais pour les examiner, le flacon ayant été brisé par suite d'un accident.

Si l'on soumet l'essence de valériane brute à l'action de la chaleur, on la modifie profondément, et suivant le degré de tempéra-

ture on donne naissance à des produits nouveaux. J'ai signalé dans le cours de ce Mémoire que MM. Gerhardt et Cahours en avaient retiré deux produits : l'un le valérole, que par sa composition et ses propriétés chimiques ils ont placé dans la série de l'hydrure d'oxide d'amyle et le valéraldéhyde; car comme ces deux substances, il donne de l'acide valérianique sous l'influence de la potasse caustique à une température élevée ; l'autre, le bornéène, qu'ils ont nommé ainsi parcequ'il ne diffère du camphre solide de Bornéo que par un atome d'eau ; on peut facilement enlever, au moyen de l'acide phosphorique anhydre, cet atome d'eau au camphre de Bornéo, et produire un hydrogène carboné que M. Dumas a nommé camphogène. Le bornéène se trouve isomérique avec le camphogène, le camphre liquide de Bornéo et l'essence de térébenthine.

Lorsque l'on veut obtenir les produits signalés par MM. Gerhardt et Cahours, il faut fractionner les produits de la distillation de l'essence avec beaucoup de soin, et pousser rapidement la distillation afin d'éviter l'action de l'oxigène de l'air. Si au contraire l'on soumet à une distillation lente l'essence de valériane, et que l'on recueille le produit qui distille au dessous de + 160°, on trouve qu'il a passé à la distillation une essence incolore d'une odeur rappelant celle de l'essence de valériane et de l'essence de térébenthine. Cette essence bout à la température de + 155°; sa densité est de 0,927; un froid de — 24° ne la solidifie pas ; traitée par l'acide sulfurique pur, elle se dissout en prenant une couleur rouge très intense ; l'acide azotique ordinaire la colore en rouge moins intense. En saturant les acides employés par une solution de carbonate de soude, il vient surnager un liquide oléagineux et floconneux, qui a une odeur térébenthacée très agréable ; dissout dans l'éther sulfurique, il cristallise par évaporation des cristaux de camphre. Si dans le traitement de l'essence, au lieu d'acide azotique d'une densité de 38°, on emploie de l'acide azotique monohydraté, l'action est très vive, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes ; par l'addition d'une solution de carbonate de soude, il vient nager à la surface des

petits flocons de camphre que l'on peut faire cristalliser en les dissolvant dans l'éther, et il se précipite une résine qui se comporte avec les réactifs de la même manière que la résine obtenue par l'action de l'acide azotique monohydraté sur l'essence brute de valériane.

Si l'on continue la distillation de l'essence de valériane, et qu'on élève la température de + 160° à 200°, et qu'on la maintienne entre + 190° et 200°, il distille un produit qui a une odeur de plantes fraîches très agréable, d'une couleur verte moins intense que celle de l'essence de valériane brute; il a son point d'ébullition à 270°; à cette température il perd sa couleur verte et devient légèrement ambré; à la température de 23°, et sous une pression de 0,763, sa densité est de 0,958; soumis à un froid de — 8°, il s'épaissit beaucoup; à — 12°, il se solidifie complétement; maintenu entre — 12° et — 20°, il conserve une transparence parfaite et ne donne aucune trace de cristallisation; l'acide sulfurique pur et l'acide azotique d'une densité de 38° dissolvent cette essence, et elle prend la même couleur rouge que l'essence qui a été obtenue à + 160°; elle laisse également déposer des cristaux de camphre, en dissolvant dans l'éther les flocons qui viennent surnager lorsque l'on sature par une solution de carbonate de soude l'acide sulfurique que l'on a fait réagir sur l'essence. Par l'acide azotique monohydraté, elle donne une résine semblable à celle que l'on obtient avec l'essence de valériane brute.

Le résidu de la distillation de l'essence de valériane dont on a ainsi fractionné les produits consiste en une résine brune ayant l'odeur de la poix noire; elle forme à peu près le quart de l'essence employée.

Lorsque l'on veut obtenir le bornéène de MM. Gerhardt et Cahours, il faut soumettre à l'action de la potasse fondante le produit de la distillation de l'essence de valériane que l'on recueille au dessous de + 160°; pour obtenir le valérol, il faut recevoir dans un récipient entouré de glace le produit qui a passé à + 200°, et avoir soin de pousser rapidement la distillation; on a besoin de rectifier ce produit; il faut, si mieux on aime opérer dans un courant d'acide

carbonique que cette rectification se fasse le plus rapidement possible, car le contact de l'air transforme ce produit en acide valérianique et en résine.

Les deux produits de MM. Gerhardt et Cahours sont-ils les mêmes, mais à l'état de pureté, que les deux essences que j'ai obtenues en distillant l'essence de valériane avec lenteur? Je ne le pense pas, car les deux essences que je signale ont des points d'ébullition constants différents de ceux du valérol et du bornéène ; quoique ces corps aient quelques points de commun entre eux lorsqu'on les soumet à l'action des même, réactifs; ils en diffèrent cependant sous d'autres points : ainsi le bornéène, traité par l'acide azotique fumant, se transforme en camphre et ne donne pas de résine. Le produit que j'ai obtenu à + 160° donne du camphre en même temps que de la résine. L'essence de valériane brute, soumise à l'action du même acide, se transforme en résine sans donner de camphre. Le produit que je signale, partageant les propriétés du bornéène et de l'essence brute de valériane, serait donc un mélange de ces deux corps : dans ce cas je ne saurais m'expliquer un point d'ébullition constant. Le valérol cristallise très facilement à quelques degrés au dessous de zéro en prismes qui conservent leur état à la température de + 20°. Le produit que j'ai retiré entre + 190 et 200° ne cristallise pas, même en le maintenant pendant quelque temps à — 24°; si ce produit était un mélange de bornéène et de valérol, outre qu'il n'aurait pas un point d'ébullition constant, je pense que par un abaissement de température on séparerait ces deux corps qui ont des points d'ébullition et de densité si différents J'aurais désiré soumettre à l'analyse les deux produits que j'ai signalés, mais je ne puis disposer d'assez de temps pour pouvoir le faire et consigner les résultats de ces analyses dans ce mémoire.

J'ai passé rapidement en revue la manière dont se comportait l'essence de valériane brute lorsqu'elle était soumise à certaines influences chimiques ou physiques, maintenant peut-on conclure que les produits que l'on en retire y préexistent. Je ne le pense pas; je

crois au contraire qu'ils ne sont que les résultats d'une modification plus ou moins profonde qu'éprouve les éléments de l'essence; en effet nous avons vu que, placée dans des circonstances favorables, l'essence de valériane sans l'influence d'actions chimiques énergiques pouvait fournir une grande quantité d'acide valérianique, devons-nous l'attribuer à la transformation du valérol qui préexisterait dans l'essence? Je ne le crois pas; car ce corps lui-même abandonné au contact de l'air fournit très peu d'acide valérianique, il se transforme au contraire en grande partie en résine; pour le transformer complétement en acide valérianique il faut faire entervenir l'action énergique de la potasse caustique à l'état de fusion : il se forme alors outre l'acide valérianique de l'acide carbonique et de l'hydrogène; nous pouvons donc admettre que le valérol ne préexiste pas dans l'essence, mais qu'il y prend naissance lorsqu'on soumet cette essence à l'action de la chaleur. Nous pouvons penser également que le bornéène ne préexiste pas, et que c'est un des premiers produits qui prend naissance lorsque l'on soumet l'essence de valériane à une température modérée; ce produit est isomère de l'essence de térébenthine, l'essence de valériane elle-même est isomérique avec l'hydrate de térébenthine de MM. Blanchet et Sell; ne pouvons-nous pas admettre, puisque l'acide sulfurique et l'acide azotique ordinaires transforment l'essence de valériane en essence de térébenthine, que c'est à un effet de déshydratation qu'il faut attribuer cette transformation?

APPAREILS

D'ÉPUISEMENT PAR LA MÉTHODE DE DÉPLACEMENT.

L'appareil d'épuisement par la méthode de déplacement (planche 1re, figure 1re), est destiné à traiter à froid des substances soit par l'eau, soit par l'alcool, l'éther et d'autres liquides volatils ; il est moins compliqué que l'appareil de M. Guibourt et d'un prix moins élevé ; lorsque l'on vient à briser l'une des pièces, elle peut être facilement remplacée sans entraîner à une grande dépense, avantage que l'on ne retrouve pas avec l'appareil de M. Guibourt, lorsque surtout l'accident arrive à l'allonge, qui est d'un prix élevé, à cause du robinet dont elle est munie. Dans mon appareil j'ai remplacé ce robinet, qui sert à laisser en macération le liquide avec la substance et ensuite à son écoulement, par un bouchon s'ajustant à l'émeri au tube qui est destiné à conduire l'air du récipient dans l'allonge pendant le cours de l'opération. Il suffit, en effet, que ce tube soit fermé pour empêcher l'écoulement du liquide et le maintenir en macération avec la substance ; par son retrait l'écoulement a lieu par les trous dont est muni le disque représenté en coupe dans la planche 1re, figure 2.

L'appareil représenté dans la planche 2me, figure 1re, est destiné à l'épuisement des substances par des liquides que l'on peut amener à volonté à des températures différentes. Au moyen d'un robinet (dont la coupe est représentée planche 2me, figure 2me), que l'on ferme ou que l'on ouvre, on donne ou on intercepte toute communication entre le récipient et l'allonge. Lorsque le robinet est ouvert, on peut, au moyen d'une lampe à esprit de vin placée sous le ballon, porter le liquide à la température que l'on désire et que l'on peut déterminer en y plongeant un thermomètre ; si alors on ferme le robinet, les vapeurs qui se forment immédiatement, par la pression qu'elles exercent sur le liquide, le forcent à monter du ballon dans l'allonge

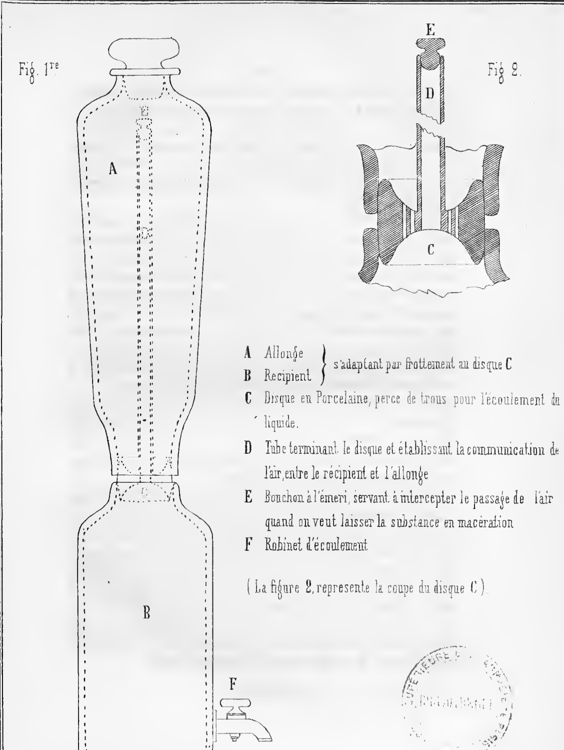
au moyen du tube conducteur, la communication entre le ballon et l'allonge se trouvant interceptée, permet de laisser le liquide macérer à volonté sur la substance à épuiser; en ouvrant le robinet, l'écoulement du liquide s'opère; on peut alors le chauffer de nouveau et le faire repasser sur la substance jusqu'à ce qu'elle soit épuisée ou qu'il en soit saturé; un robinet placé à la partie inférieure du ballon permet de le retirer.

Il pourrait arriver que dans le cours d'une opération on laissât ouvert le robinet mettant le ballon et l'allonge en communication, tandis que le liquide serait chauffé, celui entrant en ébullition fournirait de la vapeur qui ferait infailliblement éclater l'appareil si elle ne trouvait une issue. J'ai paré à cet inconvénient en fixant sur le chapeau qui ferme l'allonge un tube de sûreté; j'ai dû renoncer au tube à boules ordinaires, car les vapeurs, par la pression égale qu'elles exercent sur toute la masse du liquide contenu dans ces boules, en projettent une grande partie au dehors; ce liquide étant froid en tombant sur l'appareil, qui est échauffé, peut le faire casser. J'ai remédié à ce nouvel inconvénient par un tube à demi-boules, que j'appellerai tube de sûreté à déversement, car le liquide peut s'y déverser lorsqu'une pression agit sur lui; je crois que ce tube remplacera avantageusement les tubes à boules ordinaires dans les appareils où ils sont habituellement employés.

L'appareil à déplacement que je viens de décrire n'est destiné qu'à de petites opérations de laboratoires de pharmacie et de chimie. Je ferai connaître incessamment un appareil basé sur le même système et que je destine à l'épuisement en grand des substances; j'espère qu'il sera très utile pour la préparation des extraits liquides employés dans la teinture; on obtiendra de suite des liquides très chargés et surtout solubles, car en opérant sans le contact de l'air on aura évité la formation d'apothème. Je crois que cet appareil sera aussi d'une grande utilité dans toutes les industries où l'on a besoin d'épuiser à chaud des substances par des liquides volatils.

Appareil à Déplacement simple.

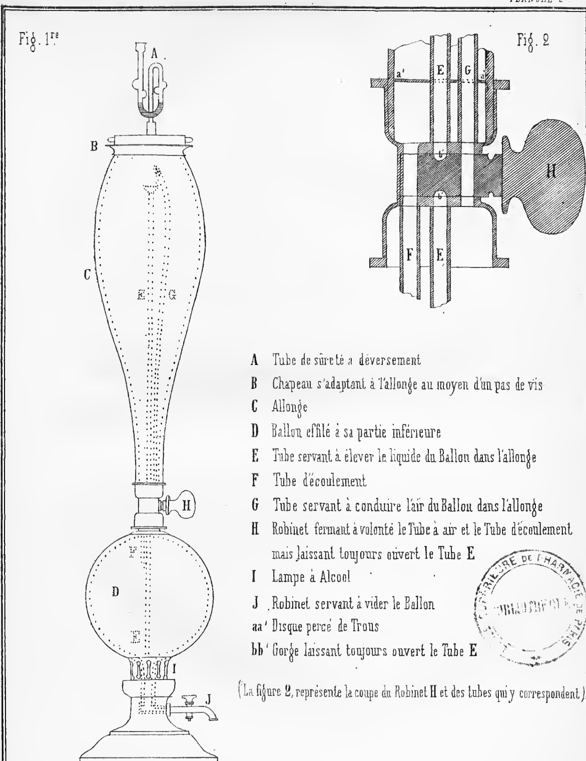
PLANCHE 1re



LITH. GUILLET, PARIS

Appareil à Déplacement à Température variée.

PLANCHE 2me



SYNTHÈSES

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

le mardi 27 août 1850,

PAR C.-J. THIBAULT,

DE CERCY-LA-TOUR, DÉPARTEMENT DE LA NIÈVRE.



PARIS.

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE CROIX-DES-PETITS-CHAMPS, 29.

1850

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP D'EXTRAIT D'OPIUM.

SYRUPUS CUM EXTRACTO OPII.

℞ Extrait d'Opium (*Extractum Opii*). 1,8
Eau pure (*Aqua pura*). 32
Sirop simple (*Syrupus simplex*). 1000

Faites dissoudre l'extrait d'Opium dans l'eau; filtrez la dissolution, ajoutez-la au sirop bouillant; faites jeter quelques bouillons, et passez.

30 grammes de ce sirop contiennent 5 centigr. d'extrait d'Opium.

En ajoutant à 30 grammes de sirop d'Opium, 10 centigrammes d'esprit volatil de Succin, on obtient la préparation connue sous le nom de Sirop de Karabé.

MELLITE DE ROSES ROUGES.

(*Miel rosat.*)

MELLITUM CUM ROSIS RUBRIS.

℞ Pétales secs de Roses de Provins (*Rosa gallica*). . 333
Eau bouillante (*Aqua bulliens*). 2000
Miel blanc (*Mel album*). 2000

Faites infuser les roses dans l'eau pendant vingt-quatre heures; passez avec expression; laissez déposer; décantez; ajoutez le miel à la liqueur; faites cuire en consistance de sirop, et passez.

TABLETTES DE GUIMAUVE.

TABELLÆ CUM RADICE ALTHÆÆ.

℞ Poudre de racine de Guimauve (*Pulvis radicis Althææ*). 64
Sucre blanc (*Saccharum album*). 436
Mucilage de Gomme adragante à l'Eau de Fleurs d'oranger (*Mucago cum Gummi tragacanthâ et Aquâ Naphæ*). . . . . Q. S.

Faites suivant l'art des tablettes de 85 centigrammes.

VINAIGRE AROMATIQUE ANGLAIS.

ACETUM AROMATICUM DICTUM ANGLICUM.

℞ Acide acétique très concentré (vinaigre radical) (*Acidum aceticum*). 625
Camphre (*Camphora*) 64
Huile volatile de Lavande (*Oleum volatile Lavandulæ*). 0,5
—— de Girofles (*Oleum vol. Caryophyllorum*). . 2
—— de Cannelle (*Oleum vol. Cinnamomi*) . . . 1

Pulvérisez le camphre dans un mortier de verre, à l'aide d'un peu d'acide acétique; introduisez-le dans un flacon bouché à l'émeri; ajoutez le vinaigre radical et les huiles volatiles; après quinze jours décantez, et conservez pour l'usage.

OXICHLORURE AMMONIACAL DE MERCURE.

(*Sel Allembroth insoluble, Mercure de vie.*)

OXICHLORURETUM HYDRARGYRI AMMONIACALE.

℞ Sublimé corrosif (*Chloruretum hydrargyricum*). . . 200
Eau distillée (*Aqua pura*) 4000
Ammoniaque liquide (*Ammonia liquide*). . . . . Q. S.

Faites dissoudre le sublimé corrosif dans l'eau distillée froide, filtrez la dissolution, et ajoutez-y peu à peu l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle cesse d'y faire naître un précipité; lavez celui-ci à plusieurs reprises et faites-le sécher.

CHLORURE DE ZINC.

(*Muriate de zinc.*)

CHLORURETUM ZINCICUM.

℞	Zinc en grenailles (*Zincum*)	500
	Acide nitrique (*Acidum nitricum*)	25
	Craie (*Carbonas calcicus.*)	25
	Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*)	Q. S.

Dissolvez le zinc dans l'acide chlorhydrique, ajoutez-y l'acide nitrique, évaporez à siccité dans une capsule de porcelaine, reprenez par l'eau, ajoutez la craie, laissez en contact à froid pendant 24 heures, filtrez et évaporez de nouveau à siccité.

BI-CARBONATE DE POTASSE.

(*Carbonate de potasse saturé.*)

BI-CARBONAS POTASSICUS.

℞	Carbonate de potasse (*Carbonas potassicus*)	500
	Marbre blanc (*Darbonas calcicus*)	500
	Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*)	Q. S.

Faites dissoudre le carbonate de potasse dans l'eau de manière à obtenir une dissolution qui marque 25° à l'aréomètre; introduisez l'une autre part le carbonate de chaux concassé dans un flacon à deux tubulures d'une capacité convenable; à l'une des tubulures de ce flacon sera adapté un tube à entonnoir pour verser l'acide chlorhydrique, à l'autre un tube deux fois courbé à angle droit qui communiquera avec une série de trois flacons de Woulf: le premier contenant de l'eau pour laver le gaz acide carbonique; les deux derniers contenant la dissolution de carbonate de potasse. Les tubes destinés à conduire l'acide carbonique devront être d'un

grand diamètre et faciles à déboucher, dans le cas où ils viendraient à s'engorger par la cristallisation du bi-carbonate.

Tout étant ainsi disposé, versez l'acide par petites quantités sur le carbonate de chaux; l'acide carbonique, après s'être lavé dans le premier flacon, passera dans le second, où il sera absorbé.

L'absorption de l'acide carbonique donnera naissance à du bi-carbonate de potasse, qui, étant moins soluble que le carbonate, se précipitera sous forme de cristaux plus ou moins volumineux. Lorsque l'acide carbonique ne sera plus absorbé démontez l'appareil, enlevez les cristaux, mettez-les à égoutter, arrosez-les avec une petite quantité d'eau froide afin d'enlever le carbonate dont ils peuvent être imprégnés, et faites-les sécher.

En évaporant les eaux mères à une douce chaleur au dessous de l'ébullition et de manière à ce qu'il ne se dégage pas d'acide carbonique on obtient une nouvelle quantité de bi-carbonate. Si l'on portait la liqueur à l'ébullition une grande partie de l'acide carbonique se dégagerait, et l'on obtiendrait une quantité de sesqui-carbonate d'autant plus grande qu'on aurait chauffé plus longtemps.

HYPOCHLORITE DE CHAUX IMPUR.

(*Chlorite de chaux*, *Chlorure de chaux.*)

HYPO-CHLORIS CALCICUS IMPURUS.

℞	Chaux vive (*Oxidum calcicum*)	1000
	Bi-oxide de manganèse (*Super oxidum manganicum*). . .	750
	Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*). .	3000
	Eau commune (*Aqua communis*).	Q. S.

Eteignez la chaux au moyen de l'eau, et quand elle sera réduite en un hydrate pulvérulent pesez-la : si son poids n'a pas augmenté d'un tiers, ajoutez-y la quantité d'eau qui manquera pour y arriver; et après quelques heures de contact passez à travers un crible un peu fin. Divisez alors cette chaux éteinte en couches minces sur des tablettes, que vous porterez dans une petite chambre, une boîte ou tout autre récipient qui puisse se fermer, en ayant l'attention de disposer les tablettes les unes au dessus des autres, et de manières à ce qu'elles laissent un espace entre elles; fermez l'appareil en laissant une petite ouverture dans le bas; faites arriver par la partie supérieure le chlore qui se produira par l'action de l'acide hydro-

chlorique sur l'oxide de manganèse, et qui aura été lavé en traversant un flacon contenant de l'eau. Ayez surtout la précaution de conduire avec beaucoup de lenteur le dégagement du chlore, en laissant d'abord épuiser l'action de l'acide à froid et en conduisant très doucement le feu dans la seconde partie de l'opération.

Quelques heures après que la production du chlore aura cessé ouvrez l'appareil, mélangez exactement les différentes couches de chlorure de chaux, et conservez-le dans des vases bien bouchés.

Le chlorure de chaux doit être blanc, pulvérulent; il doit avoir une odeur particulière, qui se développe surtout quand on le délaie avec un peu d'eau. Il contient ordinairement par kilogramme 90 litres ou 285 grammes de chlore, mais il pourrait contenir jusqu'à 101,21 litres; 10 grammes divisés dans un litre d'eau donnent une liqueur qui a 90 degrés chlorométriques.

SULFATE DE CINCHONINE.

SULFAS CINCHONICUS.

℞	Cinchonine pure (*Cinchonina*).	45
	Acide sulfurique (*Acidum sulfuricum*). . . .	Q. S.

Délayez la cinchonine dans de l'eau distillée bouillante, ajoutez-y l'acide très étendu d'eau jusqu'à ce que la liqueur présente une légère réaction acide au papier de tournesol.

La liqueur filtrée sera évaporée lentement dans une étuve; le sulfate de cinchonine cristallisera en prismes à quatre pans durs et transparents.

On prépare d'une manière semblable presque tous les autres sels de cinchonine.